

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-191351

(43)Date of publication of application : 01.08.1989

---

(51)Int.Cl.

G11B 7/26

B41M 5/26

---

(21)Application number : 63-015524

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1988

(72)Inventor : USAMI YOSHIHISA  
OBARA SHINICHIRO

---

## (54) PRODUCTION OF INFORMATION RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve durability by subjecting an information recording medium provided with a metallic recording layer on a substrate to a heating and humidifying treatment at and under a high temp. and high humidity.

**CONSTITUTION:** A recording material consisting of a metal and metal sulfide is deposited by evaporation on the substrate to provide the metallic recording layer which allows writing and/or reading of information by a laser. This metallic recording layer is subjected to the heating and humidifying treatment. The metal and metal sulfide, etc., forming the metallic recording layer is subjected mainly to oxidation by the heating and humidifying treatment, by which the higher stability than the stability of the metal prior to the oxidation is imparted to said metal, etc. The degradation of the characteristics including recording sensitivity, C/N and jitters with age is thereby obviated and the durability is improved.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-191351

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)8月1日

G 11 B 7/26  
B 41 M 5/268421-5D  
X-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 情報記録媒体の製造方法

⑯特 願 昭63-15524

⑰出 願 昭63(1988)1月25日

⑱発明者 宇佐美 由久 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲発明者 小原 信一郎 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑳出願人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 ㉑代理人 弁理士 柳川 泰男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に金属および金属硫化物からなる記録材料を蒸着することにより、レーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な金属記録層を設けた後、該金属記録層に加熱加湿処理を行なうことを特徴とする情報記録媒体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の分野〕

本発明は、レーザービームを用いて情報の書き込みおよび／または読み取りができる情報記録媒体の製造方法に関するものである。

## 〔発明の技術的背景〕

近年において、レーザービーム等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は光ディスクと称され、ビデオ・ディスク、オーディ

オ・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリーとして使用されうるものである。

光ディスクは、基本構造としてプラスチック、ガラス等からなる円盤状の透明基板と、この上に設けられたBi、Sn、In、Te等の金属または半金属からなる記録層とを有する。なお、記録層が設けられる側の基板表面には通常、基板の平面性の改善、記録層との接着力の向上あるいは光ディスクの感度の向上などの点から、高分子物質からなる下塗層または中間層が設けられている。光ディスクへの情報の書き込みは、たとえばレーザービームをこの光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の照射部分はその光を吸収して局部的に温度上昇する結果、物理的あるいは化学的な変化を生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。光ディスクからの情報の読み取りもまた、レーザービームを光ディスクに照射することなどにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検

出すことにより情報が再生される。

また、最近では記録層を保護するためのディスク構造として、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一枚の基板上に記録層を設け、この二枚の基板を記録層が内側に位置し、かつ空間を形成するようにリング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合してなるエアースンドイッチ構造が提案されている。このような構造を有する光ディスクでは、記録層は直接外気に接することがなく、情報の記録、再生は基板を透過するレーザー光で行なわれるために、一般に記録層が物理的または化学的な損傷を受けたり、あるいはその表面に塵埃が付着して情報の記録、再生の障害となることがない。

情報記録媒体は、前述のように種々の分野において非常に利用価値が高いものであるが、例えば、記録する際の感度が少しでも高いものであること、また再生時のC/N等が良好であること、そして上記特性が経時的に変化しない、すなわち耐久性の優れていること等の種々の特性の向上が必要である。

#### 〔発明の要旨〕

本発明は、基板上に金属および金属硫化物からなる記録材料を蒸着することにより、レーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な金属記録層を設けた後、該基板表面に設けられた金属記録層に加熱加湿処理を行なうことを特徴とする情報記録媒体の製造方法にある。

尚、上記蒸着とは、金属等を蒸発させて基板に凝着させることを意味し、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等全てを含んでいる。

上記本発明の情報記録媒体の製造方法における好ましい態様は以下の通りである。

1) 上記加熱加湿処理が、温度が50℃以上且つ湿度が60%RH以上の雰囲気の中に1時間以上放置することにより行なわれることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

2) 上記金属の主成分がInであり、そして上記金属硫化物の主成分がGeS<sub>x</sub>（ただし、xは

望まれている。

上記のような課題の中で特に耐久性の改善を行なう方法として、上記ディスクの構造をサンドイッチ構造にする等の構造面からの改良、あるいは記録層の下に下塗層を設けたり、記録層の上に保護層を設けたりして多層構造とする方法が知られている。さらに、記録層自体の改良方法としてTeからなる金属記録層を酸化処理する方法が提案されている（特開昭60-42095）。

しかしながら、上記情報記録媒体は記録層の劣化が少なく耐久性等の優れたものではあるが、記録感度や再生時のC/N等の特性が十分に優れているとは言えない。また、ディスクを製造する上で、工程が複雑となることから有利であるとはいえない。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、記録感度、C/Nおよびジッターの各特性が経時的に低下することのない耐久性、および読取り耐久性とが向上した情報記録媒体を製造する方法を提供することをその目的とするもの

であること（ $0 < x \leq 2$  の範囲の数である）であることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

3) 上記金属記録層の層厚が、300～1000Åの範囲内であることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

4) 上記基板がポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートおよびガラスからなる群より選ばれる少なくとも一種の材料からなることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

5) 上記基板がポリカーボネートからなることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

#### 〔発明の効果〕

本発明の情報記録媒体の製造方法は、該基板表面に金属および金属硫化物からなる金属記録層を設けた後、さらに加熱加湿処理を行なうことを特徴としている。この方法により製造された情報記録媒体は、金属記録層が化学的、物理的に安定化するため、読取り耐久性等の耐久性が向上し、そして記録感度、C/Nおよびジッターの経時的な変化が小さい耐久性の改善された情報記録媒体を得

ることができる。また、本発明の製造方法により、ディスクの製造工程が複雑になることなしに、耐久性に優れた情報記録媒体を得ることができる。

上記効果は、ポリカーボネート基板表面に金属記録層に  $In$  と  $GeS_x$  (ただし、 $x$  は  $0 < x \leq 2$  の範囲の数である) との組合せからなる金属記録層を設けた場合に顕著である。

#### [発明の詳細な記述]

本発明の情報記録媒体は、たとえば以下のような方法により製造することができる。

本発明において使用する基板は、従来より情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱い性、経時安定性および製造コストなどの点から、基板材料の例としてはソーダ石灰ガラス等のガラス；セルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；

$MoS_2$ 、 $MnS$ 、 $FeS$ 、 $FeS_2$ 、 $CoS$ 、 $Co_2S_3$ 、 $NiS$ 、 $Ni_2S_3$ 、 $PbS$ 、 $Cu_2S$ 、 $Ag_2S$ 、 $ZnS$ 、 $In_2S_3$ 、 $In_2S_2$ 、 $SnS$ 、 $SnS_2$ 、 $As_2S_3$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Bi_2S_3$  などを挙げることができる。

金属と金属硫化物との比率は重量比で  $99:1 \sim 20:80$  の範囲であり、好ましくは  $95:5 \sim 75:25$  の範囲である。

さらに好ましくは記録層の材料としては、金属に  $In$  および金属硫化物に  $GeS_x$  (ただし、 $x$  は  $0 < x \leq 2$  の範囲の数である) が用いられることである。

上記金属と組み合わせて用いられる記録層の材料としては、金属硫化物の他に： $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $RhF_3$  などの金属弗化物および  $MoO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $In_2O_2$ 、 $GeO$ 、 $PbO$  などの金属酸化物を用いても差し支えない。

記録層は、上記材料を蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法により基板上に形成される。

エポキシ樹脂；およびポリカーボネートを挙げることができる。これらのうちで寸度安定性、透明性および平面性などの点から、好ましいものはポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートおよびガラスであり、特に好ましくはポリカーボネート樹脂である。

上記プラスチック基板上には、射出成形あるいは押出成形等により直接基板上にプレグループを設けられていてもよい。

次に、基板（所望により下塗層もしくは中間層）表面には、本発明の金属と金属硫化物との組合せからなる金属記録層が設けられる。

上記金属材料の例としては、低融点金属として  $Te$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $Bi$  など；その他の金属として  $Ag$ 、 $Al$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $Ni$ 、 $Si$ 、 $V$ 、 $Au$ 、 $Be$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Mn$ 、 $Nb$ 、 $Pd$ 、 $Ti$  および  $Zn$  などを挙げることができる。好ましくは低融点金属である。

上記金属と組み合わせて用いられる金属硫化物としては、 $CrS$ 、 $Cr_2S_3$ 、 $Cr_2S_2$ 、

記録層の層厚は光情報記録に要求される光学濃度の点から一般に  $200 \sim 1500 \text{ \AA}$  の範囲である。本発明は特に高い反射率を得る必要から  $300 \sim 1000 \text{ \AA}$  の範囲にあることが好ましい。

本発明の製造方法は、前記基板上に上記金属記録層が設けられた情報記録媒体を、高温高湿下で加熱加湿処理を行なうことを特徴としている。この処理により、金属記録層が化学的、物理的に安定化し、耐久性に優れた情報記録媒体を得ることができる。すなわち、上記加熱加湿処理により、金属記録層を形成している金属および金属硫化物等は、主として酸化作用を受けることになる。例えば金属に  $In$  および金属硫化物に  $GeS_x$  を使用した場合、 $In$  のいくつかは酸化インジウム、 $GeS_x$  のいくつかは酸化ゲルマニウムに変化すると推測される。そしてこの変化は金属記録層の表面近傍でその度合いが大きい。このような金属酸化物は、酸化される前の金属より当然のことながらその安定性は向上する。従って、これにより読み取り耐久性等の耐久性が顕著に向上する。

しかしながら、上記処理によって金属記録層としての反射率や記録感度等の特性がやや低下する場合がある。特に反射率の低下傾向が見られる。このため本発明の製造方法により得られる金属記録層は、上記加熱加湿処理後に低下する上記特性のその低下分を見込んで通常の金属記録層の層厚（すなわち、特に反射率とC/Nの特性が良好にバランスがとれた最良の特性が得られる層厚）よりやや厚い層の金属記録層を設けた方が好ましい。この厚くする程度は、用いられる金属等の種類により異なるが、金属記録層の最良の特性が得られる層厚より5～20%の範囲内で厚くすることが好ましい。

このように基板上に金属記録層（好ましくは、通常よりやや厚めの）を設け、これを上記加熱加湿処理する本発明の製造方法により、金属記録層の本来持つ最良の特性を損なうことなく読取り耐久性等の耐久性が向上し、そして記録感度、C/Nおよびジッターの経時的な変化が少ない耐久性の改善された情報記録媒体を得ることができる。

る前に下記の下塗り層、プレグループ層および／または中間層を設けても良い。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質の防止の目的で、下塗り層が設けられていてもよい。下塗り層の材料としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、ニトロセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤などの有機物質；および無機酸化物（ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等）、無機弗化物（ $\text{MgF}_2$ ）などの無機物質を挙げることができる。

基板（または下塗り層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、プレグループ層が設けられてもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混

本発明の上記加熱加湿処理の条件は例えば次に示すとおりである。

1) 加熱の条件としては

50℃で1日以上、60℃で12時間以上、  
70℃で6時間以上、80℃で3時間以上、  
のいずれかの条件

2) 加湿の条件としては

60%RHで8日以上  
90%RHで4日以上  
のいずれかの条件

上記1) または2) の単独の条件で処理を行なっても良いが、上記1) および2) の条件を組合せて処理することが効果的であり、本発明では組合わせた条件で処理を行なう。すなわち本発明の金属記録層は、少なくとも50℃および60%RHにて1時間以上の加熱加湿処理が好ましく、特に好ましくは例えば60℃90%RHで1日～4日または80℃90%RHで6～24時間の条件である。

上記プラスチック基板に上記金属記録層を設け

合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより、プレグループ層の設けられた基板が得られる。プレグループ層の層厚は、一般に0.05～100μmの範囲内であり、好ましくは0.1～50μmの範囲内である。

基板（または下塗り層もしくはプレグループ層）上、もしくは基板に直接プレグループが設けられた場合には該プレグループ上には、更に塩素化ポリオレフィンなど公知の各種の材料からなる中間層が設けられていてもよい。

特に、中間層の材料が塩素化ポリオレフィンである場合には、レーザービームの照射による熱エネルギーが記録層から基板等への熱伝導によって

損失するのを低減することができ、かつ塩素化ポリオレフィン層の被照射部分からガスが発生してピットの形成が一層容易となり、したがってピットエラーレートをさらに低減することができ、かつ記録感度をさらに向上させることができる。

中間層材料として用いられる塩素化ポリオレフィン是一般に塩素化率が30%以上のものであり、好ましくは50%以上、特に好ましくは50~70%の範囲内の塩素化率を有するものである。また、熱安定性及び溶解性の面から、これらの塩素化ポリオレフィンのうちでも塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリプロピレンが特に好ましい。塩素化ポリオレフィン層は、上記塩素化ポリオレフィンを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板上に塗布して設けることが可能である。

塩素化ポリオレフィンを溶解するための溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、メチルイソブチ

脂などの高分子物質からなる薄膜が真空蒸着、スパッタリングまたは塗布等の方法により設けられていてもよい。

このようにして基板および記録層がこの順序で積層された基本構成からなる情報記録媒体を製造することができる。

なお、貼り合わせタイプの記録媒体においては、上記構成を有する二枚の基板を接着剤等を用いて接合することにより製造することができる。また、エアースンドイッチタイプの記録媒体においては、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一方が上記構成を有する基板を、リング状の外側スペーサと内側スペーサとを介して接合することにより製造することができる。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。

#### [実施例1]

円盤状ポリカーボネート基板(外径:130mm、内径:15mm、厚さ:1.2mm)表面に、基板温度90℃、蒸着レート4Å/秒、真空度 $5 \times 10^{-6}$ Torrの条件にてGeSおよびInを

ルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどを挙げるができる。

これらの塗布液中には、さらに可塑剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加することも可能である。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げるができる。

基板表面(または下塗層)に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより、基板(または下塗層)上に塩素化ポリオレフィン層を形成することができる。塩素化ポリオレフィン層の層厚は、一般に10~1000Å、好ましくは、100~500Åの範囲内である。

なお、基板の記録層が設けられる側とは反対側の表面には耐傷性、防湿性などを高めるために、たとえば二酸化ケイ素、酸化スズ、弗化マグネシウムなどの無機物質;熱可塑性樹脂、光硬化型樹

共蒸着して層厚が660Åの記録層を設けた。次に、記録層が設けられた基板を60℃、90%RHの雰囲気にて3日間放置した。このようにして順に基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

#### [比較例1]

実施例1において、記録層の層厚を660Åから600Åに変え、そして加熱加湿条件を60℃、90%RHの雰囲気から常温、常湿の雰囲気に変えた以外は実施例1と同様にして、順に基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

#### [情報記録媒体の評価]

実施例1および比較例1で得られた情報記録媒体の記録および再生性能を以下の条件で行なった。

半導体レーザー	: 波長830nm
ビーム径	: 1.6μm
線速度	: 5.5m/秒
記録パワー	: 9mW
再生パワー	: 1.2mW

上記記録パワーにて2-7RLLコード情報の細密パターン(100100・・・)を記録し、スペクトルアナライザーによりバンド幅30kHzにて以下の測定を行なった。

(1) 反射率の低下

上記条件で記録された情報を再生した時のレーザの入射光のエネルギーと反射光のエネルギーとを測定し、その比を百分率で求めた。そして60℃、90%RHの雰囲気にて10日、20日、30日放置後、それぞれについて上記反射率を測定し、その低下率を算出した。

(2) C/Nの低下

60℃、90%RHの雰囲気にて10日、20日、30日放置後、それぞれについて上記条件にて再生し、放置前の初期C/Nを0dBとした時のC/Nの低下を測定した。

(3) 読み取り耐久性

上記条件で再生した際の、初期のC/Nおよび2時間連続再生後のC/Nを測定した。

得られた結果をまとめて第1表に示す。

尚、第1表の反射率の低下で、初期の反射率の測定値は実施例1および比較例1が共に35.0%であった。

第1表に示された結果から明らかなように、本発明の情報記録媒体(実施例1)は高温高湿の雰囲気に放置しても反射率、C/N比が共にほとんど低下せず、また、連続再生後のC/Nの低下も少なく耐久性に優れていることが分かる。

一方、情報記録媒体の60℃、90%RHの雰囲気での3日間放置を行なわなかった比較例1では上記耐久性が全般的に劣っている。

第1表

	実施例 1	比較例 1
反射率の低下(%)		
初期	0	0
10日	0.4	2.5
20日	0.6	3.7
30日	0.7	4.4
C/Nの低下(dB)		
初期	0	0
10日	0.4	1.8
20日	0.7	2.8
30日	0.9	3.5
読み取り耐久性(dB)		
初期	51.0	51.0
2時間後	50.7	48.9